BULLETIN du MUSÉUM NATIONAL d'HISTOIRE NATURELLE

PUBLICATION BIMESTRIELLE

sciences physico-chimiques

15

N° 506 NOVEMBRE-DÉCEMBRE 1977

BULLETIN
du
MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
57, rue Cuvier, 75005 Paris

Directeur : Pr M. Vachon.
Comité directeur : Prs J. Dorst, C. Lévi et R. Laffitte.
Conseillers scientifiques : Dr M.-L. Bauchot et Dr N. Hallé.
Rédacteur : Mme P. Dupérier.

Le *Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle*, revue bimestrielle, paraît depuis 1895 et publie des travaux originaux relatifs aux diverses branches de la Science.

Les tomes 1 à 34 (1895-1928), constituant la 1re série, et les tomes 1 à 42 (1929-1970), constituant la 2e série, étaient formés de fascicules regroupant des articles divers.

A partir de 1971, le *Bulletin* 3e série est divisé en six sections (Zoologie — Botanique — Sciences de la Terre — Sciences de l'Homme — Sciences physico-chimiques — Écologie générale) et les articles paraissent, en principe, par fascicules séparés.

S'adresser :

— pour les **échanges**, à la Bibliothèque centrale du Muséum national d'Histoire naturelle, 38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris (C.C.P., Paris 9062-62) ;

— pour les **abonnements** et les **achats au numéro**, à la Librairie du Muséum, 36, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris (C.C.P., Paris 17591-12 — Crédit Lyonnais, agence Y-425) ;

— pour tout ce qui concerne la **rédaction**, au Secrétariat du *Bulletin*, 57, rue Cuvier, 75005 Paris.

Abonnements pour l'année 1977

Abonnement général : France, 530 F ; Étranger, 580 F.
Zoologie : France, 410 F ; Étranger, 450 F.
Sciences de la Terre : France, 110 F ; Étranger, 120 F.
Botanique : France, 80 F ; Étranger, 90 F.
Écologie générale : France, 70 F ; Étranger, 80 F.
Sciences physico-chimiques : France, 25 F ; Étranger, 30 F.

International Standard Serial Number (ISSN) : 0027-4070.

BULLETIN DU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

3e série, nº 506, novembre-décembre 1977, Sciences physico-chimiques 15

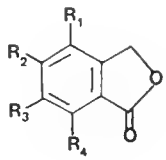
Analyse par spectrométrie de masse de phtalides méthoxylés

par Bernard Bodo, Samuel Etogo Nzué et Darius Molho *

Résumé. — La fragmentation en spectrométrie de masse est rapportée pour neuf phtalides méthoxylés. Indépendamment de l'ion moléculaire toujours présent et des ruptures M^+. — H· et M^+. — CHO· donnant des pics intenses, on observe, pour ceux qui possèdent un groupe méthoxyle en *ortho* du carbonyle lactonique, l'élimination d'une molécule d'eau conduisant à un ion M — 18, abondant. Cette fragmentation caractéristique permet de distinguer parmi des phtalides isomères, celui qui possède un substituant méthoxyle en -7.

Abstract. — Mass spectral fragmentations of nine methoxyphthalides were investigated. Independantly of the molecular M^+ peak and those corresponding to cleavages M^+. — H· and M^+ — CHO· which give intense peaks, the phthalides bearing a methoxyl group ortho to the lactonic carbonyl give rise to loss of H_2O, thus leading to an abundant M-18 ion. This typical fragmentation allows to distinguish the -7methoxy substituted compound among isomeric methoxyphthalides.

Les fragmentations principales du phtalide lui-même **1**, en spectrométrie de masse, ont été décrites récemment par différents auteurs (**1**), (**2**). Disposant d'une série de phtalides méthoxylés sur le noyau aromatique **2** à **10** nous avons tenté de généraliser et d'approfondir ces résultats.



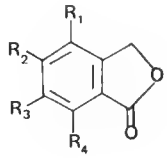
	R_1	R_2	R_3	R_4
1 :	H	H	H	H
2 :	OCH_3	H	H	H
3 :	H	OCH_3	H	H
4 :	H	H	OCH_3	H
5 :	OCH_3	OCH_3	H	H
6 :	H	H	OCH_3	OCH_3
7 :	OCH_3	H	OCH_3	H
8 :	H	OCH_3	H	OCH_3
9 :	OCH_3	OCH_3	OCH_3	H
10 :	H	OCH_3	OCH_3	OCH_3

Les spectres ont été enregistrés sur un spectrographe de masse Thomson-CSF T.H.N. 208, par introduction directe à une pression de 10^{-5} torr, avec une température de source de 120-180°C, une tension d'ionisation de 70 eV et une tension d'accélération de 10 kV.

On observe pour les phtalides étudiés, un ion moléculaire intense (a), qui est généralement le pic de base du spectre (voir tableau). Un processus de fragmentation dominant consiste en la perte d'un radical CHO· à partir de l'ion moléculaire pour former l'ion (e).

* *Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés, Muséum national d'Histoire naturelle. 63, rue de Buffon, 75005 Paris.*

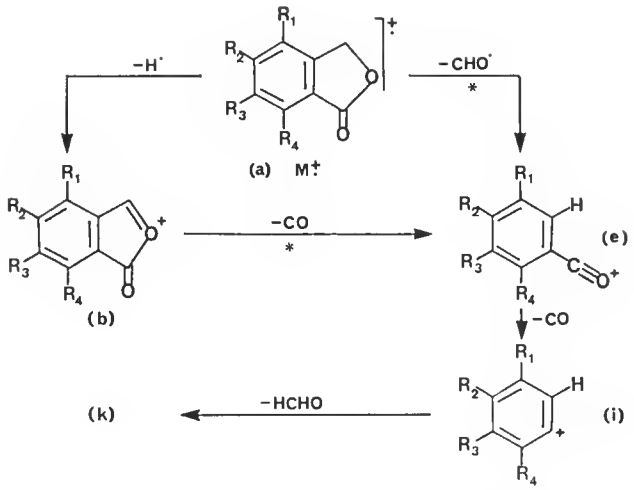
TABLEAU. — Masses des principaux ions formés et leur abondance relative.



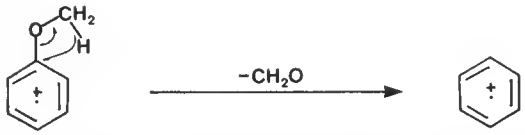
PHTALIDES N°	R_1	R_2	R_3	R_4	$M^{+\cdot}$ (a) %	$M^{+\cdot}-H^{\cdot}$ (b) %	$M^{+\cdot}-CH_3^{\cdot}$ (c) %	$M^{+\cdot}-H_2O$ (d) %	$M^{+\cdot}-CHO^{\cdot}$ (e) %	(h) %	(i) %	(g) %	(j) %	(k) %	(f) %
2	OCH_3	H	H	H	164	163	149	146	135	117	107	120	92	77	121
					58	*8*	*2,5*	*/*	*100*	*/*	*25*	*2,5*	*12*	*25*	*1*
3	H	OCH_3	H	H	164	163	149	146	135	117	107	120	92	77	121
					89	*23*	*3*	*/*	*100*	*/*	*14*	*1,5*	*10*	*20*	*/*
4	H	H	OCH_3	H	164	163	149	146	135	117	107	120	92	77	121
					65	*14*	*1*	*/*	*100*	*/*	*20*	*1,5*	*10*	*18*	*1*
5	OCH_3	OCH_3	H	H	194	193	179	176	165	147	137	150	122	107	151
					100	*10*	*6*	*/*	*79*	*/*	*6*	*2*	*6*	*3*	*16*
6	H	H	OCH_3	OCH_3	194	193	179	176	165	147	137	150	122	107	151
					100	*12*	*3*	*39*	*73*	*50*	*1*	*6*	*11*	*6*	*4*
7	OCH_3	H	OCH_3	H	194	193	179	176	165	147	137	150	122	107	151
					95	*37*	*1*	*1*	*100*	*/*	*32*	*8*	*31*	*17*	*2*
8	H	OCH_3	H	OCH_3	194	193	179	176	165	147	137	150	122	107	151
					85	*28*	*/*	*50*	*51*	*3*	*3*	*10*	*12*	*9*	*/*
9	OCH_3	OCH_3	OCH_3	H	224	223	209	206	195	177	167	180	152	137	181
					100	*55*	*22*	*/*	*75*	*/*	*/*	*0,5*	*5*	*5*	*10*
10	H	OCH_3	OCH_3	OCH_3	224	223	209	206	195	177	167	180	152	137	181
					100	*8*	*30*	*24*	*82*	*21*	*1*	*11*	*11*	*10*	*15*

Celui-ci peut également provenir de l'ion (b) par perte d'une molécule de CO, l'ion (b) étant issu de l'ion moléculaire par élimination d'un radical hydrogène.

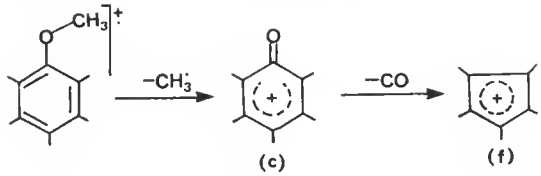
L'ion benzoyle (e) perd un groupe carbonyle pour aboutir à l'ion (i), à partir duquel se forme l'ion (k) par départ d'une molécule d'aldéhyde formique aux dépens de l'un des méthoxyles.



Cette élimination se fait par un transfert cyclique à quatre centres comme cela a été démontré pour l'anisole (**3**).

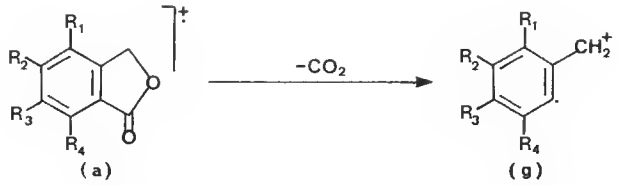


On observe aussi bien à partir de l'ion moléculaire que de l'ion (e) (M^+-CHO·) des ions formés par clivage autour des groupes méthoxyles. La perte d'un radical méthyle à partir de l'ion moléculaire conduit à l'ion (c), qui se décompose ensuite par expulsion de monoxyde de carbone pour donner l'ion (f) de façon analogue à ce qui a été décrit pour l'anisole par exemple (**3**), (**4**).

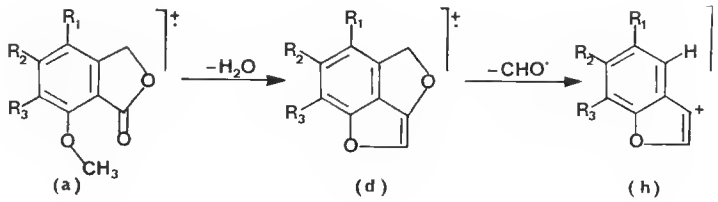


Le même processus apparaît pour l'ion (e) qui, par perte des groupes CO et $CH_3^{\cdot}$, donne l'ion (j).

Une fragmentation mineure de l'ion moléculaire, dans le cas des phtalides, s'opère par élimination d'une molécule de dioxyde de carbone pour aboutir à l'ion (g) d'intensité faible.

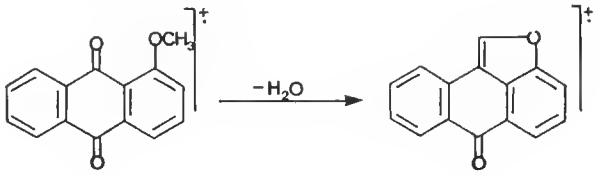


Les phtalides qui possèdent un groupe méthoxyle en *ortho* de la fonction acyle présentent une fragmentation anormale donnant un ion abondant à M-18, (d) correspondant à la perte d'une molécule d'eau, et qui n'est pas observée pour les autres phtalides.

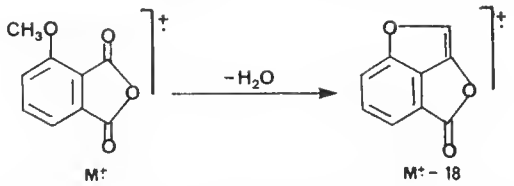


King, Evans et Biemann (**5**) ont décrit ce phénomène dans le cas de la méconine **6** ($R_1 = R_2 = H$, $R_3 = R_4 = OCH_3$). Ils ont démontré par des expériences de deutériation sélective le mécanisme de cette élimination d'eau : les deux atomes d'hydrogène proviennent du méthoxyle en *ortho* du groupe lactonique et l'atome d'oxygène est prélevé au carbonyle lactonique.

Ce type de réarrangement avait été signalé auparavant pour d'autres substances ayant un groupe méthoxyle en *peri* d'un carbonyle, comme la méthoxy-1 anthraquinone (**6**), mais l'intensité du pic correspondant à la perte d'eau est beaucoup plus faible (9 %).

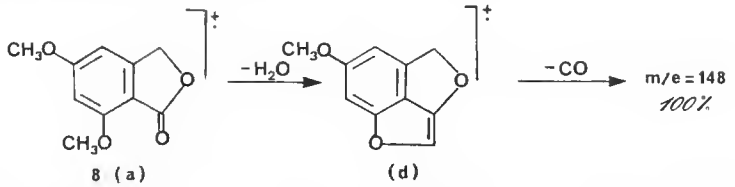


Nous avons également observé l'élimination d'une molécule d'eau à partir de l'ion moléculaire pour les anhydrides d'acides phtaliques substitués en *ortho* de l'un des carbonyles par un groupement méthoxyle. Ici encore, l'abondance relative de l'ion ainsi formé est beaucoup plus faible que dans le cas des phtalides : ~ 5 %.



Tous les phtalides examinés ayant un méthoxyle en *ortho* du groupe lactonique forment des pics intenses (25 à 50 %) correspondant aux ions (d) par perte d'une molécule d'eau. Les ions (d) perdent ultérieurement un radical CHO· pour conduire aux ions (h).

Le diméthoxy-5,7 phtalide **8** a un comportement particulier ; en effet l'ion (d), formé par perte d'une molécule d'eau à partir de l'ion moléculaire, élimine une molécule de monoxyde de carbone CO et non un radical CHO·, pour donner un ion m/e = 148, (M-46), qui est le pic de base du spectre dans ce cas.



Cette analyse en spectrométrie de masse des fragmentations de phtalides méthoxylés permet de dégager une règle : ceux qui possèdent un groupe méthoxyle en *ortho* du carbonyle se fragmentent en éliminant une molécule d'eau, pour former un ion (M-18) abondant. Ce résultat est intéressant puisqu'il permet de différencier, de façon sûre, deux phtalides isomères dont l'un possède un méthoxyle en *ortho* du groupe lactonique.

Remerciements

Nous remercions très vivement M. Jean-Paul Brouard pour la réalisation des spectres de masse.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Q. N. Porter et J. Baldas, Mass Spectrometry of heterocyclic Compounds, Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 205.
2. G. Van Binst, R. Salsmans et Y. Steger, *Bull. Soc. chim. belge*, 1975, **84** : 53.
3. C. S. Barnes et J.-L. Occolowitz, *Austral. J. Chem.*, 1963, **16** : 219.
4. Z. Pelah, J.-M. Wilson, M. Ohashi, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *Tetrahedron*, 1963, **19** : 2233.
5. B. M. King, D. A. Evans et K. Biemann, *Org. Mass Spectrom.*, 1970, **3** : 1049.
6. J. H. Bowie et P. Y. White, *J. chem. Soc.*, 1969, Ser. B : 89.

Manuscrit déposé le 5 septembre 1977.

Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris, 3e sér., n° 506, nov.-déc. 1977,
Sciences physico-chimiques 15 : 77-82.

Achevé d'imprimer le 28 avril 1978.

IMPRIMERIE NATIONALE

7 564 004 5

Recommandations aux auteurs

Les articles à publier doivent être adressés directement au Secrétariat du *Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle*, 57, rue Cuvier, 75005 Paris. Ils seront accompagnés d'un résumé en une ou plusieurs langues. L'adresse du Laboratoire dans lequel le travail a été effectué figurera sur la première page, en note infrapaginale.

Le *texte* doit être dactylographié à double interligne, avec une marge suffisante, recto seulement. Pas de mots en majuscules, pas de soulignages (à l'exception des noms de genres et d'espèces soulignés d'un trait).

Il convient de numéroter les *tableaux* et de leur donner un titre ; les tableaux compliqués devront être préparés de façon à pouvoir être clichés comme une figure.

Les *références bibliographiques* apparaîtront selon les modèles suivants :

Bauchot, M.-L., J. Daget, J.-C. Hureau et Th. Monod, 1970. — Le problème des « auteurs secondaires » en taxionomie. *Bull. Mus. Hist. nat., Paris*, 2e sér., 42 (2) : 301-304.

Tinbergen, N., 1952. — The study of instinct. Oxford, Clarendon Press, 228 p.

Les *dessins* et *cartes* doivent être faits sur bristol blanc ou calque, à l'encre de chine. Envoyer les originaux. Les *photographies* seront le plus nettes possible, sur papier brillant, et normalement contrastées. L'emplacement des figures sera indiqué dans la marge et les légendes seront regroupées à la fin du texte, sur un feuillet séparé.

Un auteur ne pourra publier plus de 100 pages imprimées par an dans le *Bulletin*, en une ou plusieurs fois.

Une seule épreuve sera envoyée à l'auteur qui devra la retourner dans les quatre jours au Secrétariat, avec son manuscrit. Les « corrections d'auteurs » (modifications ou additions de texte) trop nombreuses, et non justifiées par une information de dernière heure, pourront être facturées aux auteurs.

Ceux-ci recevront gratuitement 50 exemplaires imprimés de leur travail. Ils pourront obtenir à leur frais des fascicules supplémentaires en s'adressant à la Bibliothèque centrale du Muséum : 38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris.

MUSEUM
NATIONAL
D'HIST.NAT.